Über die

Kondensationsprodukte

von

Dichloracetal

mit

Anisol und Phenetol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

H. G. Wiechell

aus

Putbus a/Rügen.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1894.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Seinen teuren Eltern

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0209

Das von Baeyer im Jahre 1872 entdeckte Verfahren, durch Kondensation von einem Moleküle eines Aldehydes mit zwei Molekülen aromatischer Körper unter Abspaltung von Wasser zu hochmolekularen Verbindungen zu gelangen, wurde als sehr ergiebig erkannt und vielfach angewendet.

Die Reaktion verläuft bei einfach substituierten Benzolen, um welche es sich in vorliegender Arbeit handelt, in der Weise, dass von zwei Molekülen derselben meist je ein in Parastellung befindliches Wasserstoffatom in Verbindung mit dem Sauerstoff des Aldehydes zur Wasserbildung gebraucht wird.

Man erhielt durch Synthese von Form- und Acetaldehyd bezw. ihrer Glycoläther oder Glycolester, bei denen die zwei einwertigen Alkohol- oder Säureradikale als gleichwertig mit dem Sauerstoffe des Aldehydes zu betrachten sind, eine Reihe von hochkonstituierten Methan- und Äthanderivaten, an deren Darstellung sich Baeyer in hervorragender Weise beteiligte.

Es wurden von ihm veröffentlicht die Gewinnungen von Diphenylmethan, Diphenyläthan, Diphenyldichlor- und Diphenyltrichloräthan, ferner mit Anwendung von Nitro-

benzaldehyd, welcher sich reaktionsfähiger zeigte als Benzaldehyd, p-Nitrotriphenylmethan. Durch Kondensation von Phenol, Resorcin, Pyrogallol und Gallussäure mit Formaldehyd erhielt er die entsprechenden Methanderivate, indem auch hier die Kernwasserstoffatome an der Reaktion teilnahmen.

Auch von anderer Seite wurden vielfach Phenolkondensationsprodukte mit Aldehyden beider Reihen bekannt gemacht.

Wie die Phenole selbst gelangten deren Äther zur Anwendung, und gaben bezüglich der Ausbeute und Krystallisationsfähigkeit der Produkte bessere Resultate als diese. So wurden bekannt:

Dianisylmethan[1])

$H.CH : (C_6H_4OCH_3)_2$

aus Methylal mit Anisol,

Dianisyltrichloräthan[2])

$CCl_3.CH : (C_6H_4OCH_3)_2$,

Diphenetyltrichloräthan

$CCl_3.CH : (C_6H_4OC_2H_5)_2$

aus Chloralhydrat mit Anisol bezw. Phenetol, ferner

Diäthoxydi-α-Naphtyltrichloräthan

$CCl_3.CH : (C_{10}H_6\text{-}\alpha\text{-}OC_2H_5)_2$ und

Diäthoxydi-β-Naphtyltrichloräthan

$CCl_3.CH : (C_{10}H_6\text{-}\beta\text{-}OC_2H_5)_2$

aus Chloralhydrat mit α- bezw. β-Naphtol und andere.

---

[1]) Ter Meer, B. B. VII, 1200.

[2]) Karl Elbs. Die synthethischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen. II. S. 199.

Als Kondensationsmittel verwandte man vorzugsweise konzentrierte Schwefelsäure oder deren Anhydrid, ferner Phosphorpentoxyd, Chlorzink, Zinntetrachlorid, für die Synthesen mit Phenolen vielfach gasförmige Chlorwasserstoffsäure, wobei die Ausgangskörper in Eisessig oder Chloroform gelöst waren.

Im Rückblick auf die mannigfachen nach dieser Methode dargestellten Körper, unter denen die Trichlorsubstitutionsprodukte des Äthans in grösserer Anzahl vertreten waren, wurde man auf die Versuche mit Dichloracetal hingewiesen, da Dichlorsubstitutionsprodukte weniger bekannt geworden waren. Die Gewinnung von Monochlorprodukten bot erfahrungsgemäss der geringeren Reaktionsfähigkeit des Monochloraldehydes wegen Schwierigkeiten.

Das Studium einiger Kondensationsprodukte mit Dichloracetal fiel neben Herrn Buttenberg mir zu, und zwar wurden wir von Herrn Dr. Fritsch, z. Zt. Marburg a. d. Lahn, dazu veranlasst. Herrn Dr. Fritsch war es gelungen, eine ergiebige Darstellungsmethode des Dichloracetals zu finden, deren Veröffentlichung in seiner Habilitationsschrift stattgefunden hat[1]), und so den Körper zu einem leicht zugänglichen zu machen.

Es handelte sich einerseits um Versuche mit

Dichlordiphenyläthan

$$\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH \end{array} \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} \text{ und}$$

[1]) Über die Chlorierung von Alkohol, Äther und Aceton, Dr. P. Fritsch, Marburg 1893.

Dichlorditolyläthan

$$\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH \end{array} \begin{array}{l} / C_6H_4CH_3, \\ \backslash C_6H_4CH_3 \end{array}$$

andererseits hatte ich das

Dianisyldichloräthan

$$\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH \end{array} \begin{array}{l} / C_6H_4OCH_3 \\ \backslash C_6H_4OCH_3 \end{array}$$ und das

Diphenetyldichloräthan

$$\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH \end{array} \begin{array}{l} / C_6H_4OC_2H_5 \\ \backslash C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

zu studieren. Die Resultate dieser Arbeit sollen im Vorliegenden abgehandelt werden.

Die Darstellung des Dianisyldichloräthans und des Diphenetyldichloräthans gelang durch Kondensation von Dichloracetal mit je zwei Molekülen Anisol bezw. Phenetol in verhältnissmässig guter Ausbeute. Es stand zu erwarten, dass dessen Monochloräthylenprodukte

$$\begin{array}{l} CH\,Cl \\ \| \\ C \end{array} \begin{array}{l} / R., \\ \backslash R. \end{array}$$

durch Abspaltung von einem Moleküle Chlorwasserstoffsäure mit alkoholischer Kalilauge erhalten, mit Natriumalkoholat unter Druck erhitzt mit Ausscheidung von Chlornatrium die entsprechenden Vinyläther

$$\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ C \\ \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup R. \\ \diagdown R. \end{array} + NaOC_2H_5 = \begin{array}{l} CH.OC_2H_5 \\ \| \\ C \\ \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup R. \\ \diagdown R. \end{array} + NaCl,$$

das Dianisyl- bezw. Diphenetyloxäthyläthylen geben würden. Aus ihnen wollte man durch Behandlung mit Säuren unter Abspaltung von einem Moleküle Alkohol

$$\begin{array}{l} CH.OC_2H_5 \\ \| \\ C \\ \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup R. \\ \diagdown R. \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH.OH \\ \| \\ C \\ \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup R. \\ \diagdown R. \end{array} + C_2H_5OH$$

zu den entsprechenden Alkoholen bezw., da sich die so konstituierten Körper nach der Erlenmeyer'schen Regel in statu nascendi zu gesättigten umlagern, Di-R-acetaldehyden

$$\begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ C \\ \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup R. \\ \diagdown R. \end{array} = \begin{array}{l} COH \\ | \\ CH \\ \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup R. \\ \diagdown R. \end{array}$$

gelangen, um von diesen ausgehend durch Kondensation weitere hochmolekulare Verbindungen zu gewinnen.

Auch schien die Spekulation berechtigt, dass wir durch Wasserabspaltung aus einem Moleküle würden das Anthracen bezw. dessen entsprechende Derivate erhalten können nach der Formel

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH \\ \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} = C_6H_4\!\!\begin{array}{l} \diagup CH \diagdown \\ \quad | \quad \\ \diagdown CH \diagup \end{array}\!\!C_6H_4.$$

Die Reaktion mit Erhaltung des Äthers verlief nur in einem Falle und zwar bei Behandlung des Diphenylmonochloräthylens mit Natriumalkoholat. Herr Buttenberg beobachtete in dem Reaktionsgemische die Aus-

scheidung von Krystallen, welche sich als Tolan erwiesen. Die Bildung des flüssigen Äthers war also durch nebenhererfolgende Abspaltung von einem Moleküle Alkohol unter Entstehung von Tolan

$$\begin{matrix} CH\,OC_2H_5 \\ \| \\ C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C.C_6H_5 \\ \| \\ C.C_6H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH$$

eine partielle. In allen anderen Fällen, in denen es sich um Substitutionsprodukte des Benzols handelte, zeigte sich ausschliesslich Bildung der entsprechenden Tolanderivate.

Aus dem Diphenyloxäthyläthylen erhielt Herr Buttenberg in oben erwähnter Weise den Diphenylacetaldehyd und unterzog ihn einer weiteren Bearbeitung, ohne dass die Anthracenbildung geglückt wäre.

Die Tolanderivate wurden zunächst ihrerseits auf ihre Additionsfahigkeit von Chlor und Brom geprüft, und zwar lieferten sie mit Chlor behandelt direkt die Tetrachloride im Gegensatze zum Tolan selbst, bei dem dieselben nur auf Umwegen erhalten wurden [1]). Anders verlief die Reaktion gegen Brom, durch dessen Einwirkung immer nur die Dibromide entstanden, während Tetraprodukte auf additionellem Wege nicht erhalten werden konnten.

Isomere Körper wurden bei diesen Versuchen nicht beobachtet, jedoch scheinen die Tolane ein günstiges Material für stereochemische Ermittelungen zu sein, für

[1]) Zinin, Z. 1868, 718. B. B. XII 1791 Liebermann, Homeyer.

welche durch die unten zu besprechenden Oxime, Isonitrosoverbindungen, das Hydrazon, ferner die Stilbene weitere Anknüpfungspunkte gegeben sein dürften.

Es wurden nämlich die im weiteren Verfolg der Arbeit durch Addition von einem Moleküle Wasser an die Tolane mittels Schwefelsäure erhaltenen Desoxybenzoinderivate,

das Desoxyanisoin

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OCH_3 \\ | \\ CO.C_6H_4OCH_3 \end{array}$$

und das Desoxyphenetoin

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CO.C_6H_4OC_2H_5, \end{array}$$

durch die Darstellung ihrer Oxime und eines Hydrazons als Ketone charakterisiert, ferner durch Einwirkung von salpetriger Säure nach der Claisen'schen Methode auf die CH_2-Gruppe die Isonitrosoverbindungen

$$\begin{array}{l} C:NOH.C_6H_4OCH_3 \\ | \\ CO.C_6H_4OCH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C:NOH.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CO.C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

das Anisil- und Phenetilmonoxim gewonnen, von denen ersteres schon von Stierlin[1]) bekannt gemacht war. Ich ermittelte durch die Eigenschaften und die Analyse die Identität mit diesem Körper, womit für meinen

[1]) B. B. XXII. 379.

Fall gleichzeitig die Parastellung der Methoxylgruppen in den beiden Benzolkernen erwiesen ist.

Weiterhin versuchte ich mit Rücksicht auf die Darstellung des Toluylenhydrates aus Desoxybenzoin von Schwanert und Limpricht[1]) den sekundären Dianisyl- bezw. Diphenetyläthylalkohol

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OCH_3 \\ | \\ CHOH.C_6H_4OCH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CHOH.C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

zu erhalten, was auch gelang. Diese beiden Körper lieferten unter Wasserabspaltung das Dimethoxy- und Diäthoxystilben

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4R \\ | \\ CHOH.C_6H_4R \end{array} = \begin{array}{l} CH.C_6H_4.R \\ \| \\ CH.C_6H_4.R \end{array} + H_2O,$$

deren ersteres schon durch Erhitzen von Thioanisaldehyd auf 160°—170° unter Abspaltung von Schwefel erhalten wurde[2])

$$\begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4CHS \\ CH_3O.C_6H_4CHS \end{array} = S_2 + \begin{array}{l} CH.C_6H_4OCH_3 \\ \| \\ CH.C_6H_4OCH_3. \end{array}$$

Das Dimethoxystilben zeigte sich identisch mit dem von Karl Kopp und lieferte einen weiteren Beweis für die Parastellung der Methoxylgruppen. Die Gewinnung der beiden Bromadditionsprodukte der Stilbene diente zu ihrer Feststellung.

Am Schlusse der Arbeit versuchte ich das Verhalten der beiden Desoxyverbindungen gegen Schwefel-

[1]) Ann. 155, 66. S. auch Goldenberg, Annalen 174, 332—336.

[2]) Karl Kopp, Freiburg. B. B. XXV, 603.

kohlenstoff, mit welchem sie Desaurine geben mussten. Über diese Gruppe von Farbstoffen hat V. Meyer in neuerer Zeit mehrfach berichtet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$$\begin{array}{l} C : CS.R \\ | \\ CO.R \end{array}$$

vielleicht mit Verdoppelung oder Vervierfachung des Moleküles. Das Gewicht desselben hat wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanzen noch nicht ermittelt werden können. Die Reaktion ergab zwei goldgelbe, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst tiefblau erscheinende Körper.

Nach diesem allgemeinen Überblicke über die vorliegende Arbeit ist zu bemerken, dass mit der Zersetzlichkeit der oben erwähnten Äthylenmonoxäthyläther der Weg zur Erhaltung der mannigfachsten Tolanderivate und deren weiteren Bearbeitung gegeben sein dürfte.

Der spezielle Teil ist in zwei Reihen analoger Körper eingeteilt, deren erstere zwei Anisol-, die anderen zwei Phenetolreste enthalten.

Experimenteller Teil.

I. Reihe.

Die mehrfachen, ohne nennenswerte Resultate verlaufenen Versuche, durch Kondensation von einem Moleküle Dichloracetal mit zwei Molekülen Anisol zu dem Dianisyldichloräthan zu gelangen, können hier übergangen werden. Es zeigte sich als bestes und ausgiebigstes Kondensationsmittel konzentrierte Schwefelsäure in Verdünnung mit Eisessig, und zwar wurde nach folgender Vorschrift verfahren:

Dianisyldichloräthan.

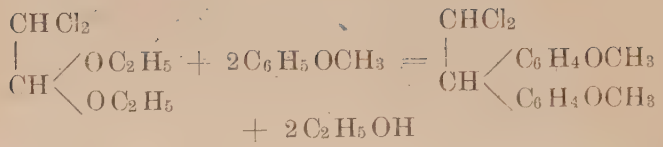
Zu einer Mischung von 90,0 gr. Dichloracetal, 120,0 gr. Anisol mit 100,0 gr. Eisessig lässt man 250,0 gr. konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise unter fortwährendem Schütteln und mit Beobachtung der Temperatur, welche 50° nicht übersteigen darf, fliessen. Der Zusatz der Schwefelsäure wird unterbrochen, so oft eine höhere Erwärmung bemerkbar wird, und die Mischung durch abwechselndes Einstellen in Eiswasser und Umschütteln gekühlt. Sie nimmt beim Zusatz der Schwefelsäure violettrote Farbe an, während sich Krystalle des

neuen Körpers zunächst nur vorübergehend ausscheiden, nach Verbrauch aber der Hälfte der Schwefelsäure ungelöst bleiben und durch ihre starke Znnahme das Schütteln der Mischung erschweren.

Es darf darum das Bewegen nicht unterbrochen werden, da das Reaktionsprodukt in der Ruhe sich als fester Krystallbrei an der Oberfläche abscheidet, und es so schwer wird, das noch unveränderte Material mit der neu zugesetzten Schwefelsäure in Berührung zu bringen. Der Kondensationsprozess wird auf diese Weise etwa auf zwei Stunden ausgedehnt, und so bezüglich der Ausbeute gute Resultate erzielt.

Das dunkel violettrot gefärbte Reaktionsgemisch wird einen Tag lang in Kellertemperatur, welche hinreicht, um den Körper zur Krystallisation zu bringen, sich selbst überlassen. Es empfiehlt sich nicht, das Produkt durch Waschen mit Wasser von dem Schwefelsäuregemisch zu befreien, bezw. das im Überschusse angewendete Anisol durch Übertreiben mit Wasserdämpfen zu entfernen, da es durch die Berührung mit Wasser zu einer zähen, unkrystallisierbaren Masse wird. Ich zog es deshalb vor, das Schwefelsäuregemisch abzusaugen und den Krystallbrei mit verdünntem Alkohol nachzuwaschen. Es resultierte eine schneeweisse, lockere, mit Krystallen untermischte Masse, welche durch zweimaliges Umkrystallisieren aus alkoholischem Äther das reine Produkt ergab.

Die Reaktion lässt sich ausdrücken durch die Formel:



Chlorbestimmung:

0,1880 Substanz ergaben 0,1722 Chlorsilber

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2Cl_2$:	Gefunden:
22,83% Chlor	22,66% —

Das Dianisyldichloräthan krystallisiert in kräftig ausgebildeten Nadeln, die sich zu sternförmigen Aggregaten zusammenlagern. Es ist ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol, kaum in Petroläther. Es verkohlt bei Destillationsversuchen im Vakuum, wie überhaupt die folgenden Körper nicht ohne tiefgehende Zersetzung vergasbar sind. Smp. 113°. Die Ausbeute betrug 82% der theoretischen.

Dianisylmonochloräthylen.

Das Äthylenprodukt wird durch Abspaltung von einem Moleküle Chlorwasserstoffsäure aus dem Dianisyldichloräthan leicht durch Behandlung desselben mit alkoholischem Kali erhalten.

Man erhitzt 120,0 gr. Dianisyldichloräthan mit einer Lösung von 30,0 gr. Kali in 125 ccm. absolutem Alkohol acht Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler, destilliert dann den Alkohol möglichst ab und giesst das geschmolzene, mit ausgeschiedenem Chlorkalium und Kali-

hydrat gemischte Produkt in eine Porzellanschale, in der man es durch mehrmaliges Waschen mit heissem Wasser von diesen Körpern reinigt. Sobald das Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr zeigt, trocknet man nach dem Abgiessen desselben auf dem Wasserbade und krystallisiert aus alkoholischer Lösung um, welche heiss von einem sich ausscheidenden braunen Öle abzugiessen ist.

Der Vorgang lässt sich ausdrücken durch die Formel:

$$\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup\, C_6H_4OCH_3 \\ \diagdown\, C_6H_4OCH_3 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ C \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup\, C_6H_4OCH_3 \\ \diagdown\, C_6H_4OCH_3 \end{array}$$

$$+ KCl + H_2O$$

Chlorbestimmung:

0,3166 Substanz ergaben 0,1634 Chlorsilber

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2Cl$:	Gefunden:
12,93% Chlor	12,76% —

Das Dianisylmonochloräthylen krystallisiert aus Alkohol und Eisessig in zarten, weissen, bläulich schimmernden Lamellen mit dem Schmelzpunkte 76°. Es löst sich ziemlich leicht in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, weniger in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Bei Destillationsversuchen im Vakuum verkohlt es.

Die Ausbeute betrug 94% der theoretischen.

Dimethoxytolan.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, hatte man

beabsichtigt, durch Behandlung des Dianisylmonochloräthylens mit Natriumalkoholat

$$\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ C \end{array} \begin{array}{l} \diagup C_6H_4OCH_3 \\ \diagdown C_6H_4OCH_3 \end{array} + NaOC_2H_5 = \begin{array}{l} CH.OC_2H_5 \\ \| \\ C \end{array} \begin{array}{l} \diagup C_6H_4OCH_3 \\ \diagdown C_6H_4OCH_3 \end{array} + NaCl$$

das Dianisyloxäthyläthylen darzustellen, und zu diesem Zwecke 20,0 gr. Dianisylmonochloräthylen mit überschüssigem Natriumalkoholate — 50,0 gr. einer Lösung von 1,0 gr. Natrium in 20 ccm. absolutem Alkohol — im zugeschmolzenen Rohre zehn Stunden auf 180° - 200° erhitzt. Der Inhalt, welcher nunmehr aus pulverig ausgeschiedener Substanz neben alkoholischer Flüssigkeit bestand, wurde auf ein Filter gebracht und, nach dem Abtropfen der letzteren, der feste Körper mit Wasser, Alkohol, Ligroin gewaschen, und diese Waschflüssigkeiten gemeinschaftlich mit der alkoholischen Lösung zur Gewinnung des vermuteten Äthers auf dem Wasserbade verdunstet. Der Rückstand bestand aus einer zähen, braunen Masse von Zersetzungsprodukten, in denen der Äther nicht nachzuweisen war.

Der nun seinerseits aus Eisessig umkrystallisierte, auf dem Filter zurückgebliebene Körper hatte den Schmelzpunkt 142° und erwies sich als Dimethoxytolan. Es war unter Abspaltung eines Moleküles Alkohol und Umlagerung

$$\begin{array}{l} CHOC_2H_5 \\ \| \\ C \end{array} \begin{array}{l} \diagup C_6H_4OCH_3 \\ \diagdown C_6H_4OCH_3 \end{array} = \begin{array}{l} C - C_6H_4OCH_3 \\ \| \\ C - C_6H_4OCH_3 \end{array} + C_2H_5OH$$

aus dem zu erwartenden Äther entstanden.

Um nun der Darstellung des Äthers weiter nachzugehen und die Umstände zu ermitteln, unter denen die Abspaltung des Moleküles Alkohol erfolgte, wurde eine Reihe von Versuchen mit Erniedrigung der Temperatur und Verringerung des Druckes gemacht. Es stellte sich dabei heraus, dass die Tolanbildung immer über 160° und mit Füllung der Bomben etwa bis zur Hälfte von statten ging, die Umsetzung des Monochloräthylens aber nicht erfolgte, sobald ein kleineres Volumen als ein Viertel des Rohres von der Mischung eingenommen wurde, und die Temperatur gleichzeitig unter 160° blieb. Der Äther war in keinem Falle festzustellen.

Buttenberg's Beobachtungen[1]) bei Gewinnung des Dimethyltolans liefen in gleicher Weise darauf hinaus, dass das Ditolyloxäthyläthylen in statu nascendi ein Molekül Alkohol abspalte, während aus dem Diphenylmonochloräthylen unter Veränderung der Umstände eine Gewinnung von Diphenylvinyläther ohne partielle Spaltung desselben nicht erzielt werden konnte.

Ich unterzog nun das eigentliche Reaktionsprodukt, das Dimethoxytolan der weiteren Bearbeitung und gewann es durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol rein.

Analyse:

0,1159 Substanz ergaben

0,3412 Kohlensäure und 0,0650 Wasser.

---

[1]) Kondensation des Dichloracetals mit Benzol und Toluol. W. P. Buttenberg, Rostock 1892.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$:	Gefunden:
80,67% Kohlenstoff	80,33% —
5,88% Wasserstoff	6,21% —

Es scheidet sich beim Erkalten des Alkohols als weisse Schüppchen mit dem Schmelzpunkte 142° ab, welche sich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger leicht in Äther und Methylalkohol, sehr wenig in Petroläther lösen.

Es wurden 55% der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Additionsprodukte des Dimethoxytolans.

Dimethoxytolantetrachlorid.

Die Eigenschaft der substituierten Tolane, durch Einwirkung von Chlor direkt die Tetrachloride zu bilden, ist bemerkenswert demgegenüber, dass das Tolantetrachlorid auf additionellem Wege noch nicht erhalten wurde[1]).

Bei Versuchen, durch Einleiten von quantitativen Mengen Chlor das Dichlorid zu erhalten, bildete sich nur teilweise Tetrachlorid, während eine gewisse Menge des Tolans unverändert blieb.

Die Darstellung verlief in der Weise, dass in eine Lösung von 0,5 gr. Dimethoxytolan in 50,0 gr. Chloroform eine viertel Stunde lang Chlor in langsamem Strome eingeleitet wurde, worauf man die Lösung zur freiwilligen Verdunstung beiseite stellte. Das krustig sich aus-

[1]) Zinin, Z. 1868, 718, Lieberman, Homeyer, B. B. XII, 1791.

scheidende Produkt wurde aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Formel:

$$\begin{array}{l} CCl_2.C_6H_4OCH_3 \\ | \\ CCl_2.C_6H_4OCH_3 \end{array}$$

Chlorbestimmung:

0,2054 Substanz ergaben 0,3122 Chlorsilber.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2Cl_4$:	Gefunden:
37,37% Chlor	37,58% —

Der Körper erscheint unter dem Mikroskope als ein Haufwerk von Würfeln, untermischt von Säulen mit quadratischer Grundfläche. Er löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Äther und Eisessig, schwer in Petroläther, Alkohol und Methylalkohol.

Der Schmelzpunkt liegt bei 169°.

Die Ausbeute betrug 53%.

Dimethoxytolandibromid.

Der Aufnahme von vier Atomen Chlor durch die Tolane gegenüber auffallend war die geringere Reaktionsfähigkeit derselben gegen Brom, durch dessen Einwirkung immer nur die Dibromide erhalten wurden, wenn nicht bei Anwendung von Brom in grösserem Überschusse unter Erwärmung tiefergehende Zersetzungen vor sich gingen. Ein Tetrabromid wurde niemals gewonnen, vielmehr ging aus den Analysen der Produkte hervor, dass Kernwasserstoffatome substituiert waren.

Das Dimethoxytolandibromid wurde in folgender Weise dargestellt:

1,0 gr. Dimethoxytolan wird in der Reibschale zur Beschleunigung seiner Lösung fein gepulvert und in 100,0 gr. siedendem Äther gelöst. Das Filtrat versetzt man mit soviel Brom, welches seinerseits mit Äther verdünnt ist, dass es eine deutliche Braunfärbung annimmt. Das Dibromid scheidet sich alsbald in feinen Nadeln ab. Zur Gewinnung einer möglichst grossen Menge des Produktes überlässt man die ätherische Lösung der freien Verdunstung bis zu einem geringen Reste, den man von den Krystallen abgiesst. Dieselben werden dann auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und zur Gewinnung schön ausgebildeter Nadeln aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

Formel: $CBr.C_6H_4OCH_3$
$\|$
$CBr.C_6H_4OCH_3$

Brombestimmung:

0,1228 Substanz ergaben 0,1156 Bromsilber.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{16}H_{14}O_2Br_2$:	
40,20% Brom	40,06% —

Der in einer Ausbeute von 68% gewonnene Körper bildet sehr feine, etwa 1,6 cm lange Nadeln, die sich in siedendem Äther, Eisessig, Alkohol und Chloroform schwer lösen, leichter schon in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast nicht in Petroläther und Methylalkohol. Schmelzpunkt 197°.

Desoxyanisoin.

Die Gewinnung des Desoxyanisoins aus Dimethoxytolan beruht auf der von Friedel[1]) gefundenen Eigenschaft der Acetylenderivate, beim Behandeln mit Schwefelsäure ein Molekül Wasser einzulagern. Er hatte so durch Auflösen von Phenylacetylen in konzentrierter Schwefelsäure Acetophenon erhalten

$$C_6H_5.C \equiv C.H + H_2O = C_6H_5CO.CH_3$$

In gleicher Weise gab Phenylpropiolsäure durch Addition von Wasser die Benzoylessigsäure[2])

$$C_6H_5.C \equiv C.COOH + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.COOH,$$

gelegentlich deren Darstellung Baeyer den Satz aufstellte, dass in allen diesen Fällen die Gruppe C. ≡ C. in die Gruppe C.O.CH_2. übergeführt werde.

Ähnliche Versuche wurden von G. Bellenot[3]) gemacht, welcher aus der Paranitrophenylpropiolsäure durch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure Paranitrobenzoylessigsäure erhielt, die mir aber für meinen Fall nicht als Muster dienen konnten der sich kaum auf 5% belaufenden Ausbeuten wegen. Es wurden meine Körper bei Anwendung konzentrierter Schwefelsäure grösstenteils in Sulfosäuren übergeführt und musste daher zu einer Abänderung der Vorschrift geschritten werden, welche nach mehreren Versuchen folgende Fassung erhielt: Statt reiner Schwefelsäure wurde dieselbe in Verdünnung mit Eisessig angewendet.

[1]) Bullet. soc. chim. 1881. 35,54.
[2]) A. Baeyer, B. B. XV, 2705.
[3]) Dissertation, 1885.

5,0 gr. Dimethoxytolan werden in 180,0 gr. Eisessig unter Erwärmung gelöst und nach einem Zusatze von 5,0 gr. Wasser die Mischung unter Umschütteln gekühlt. Das Dimethoxytolan scheidet sich hierbei teilweise wieder aus, aber in feinerer Verteilung und so für die Schwefelsäure angreifbarerer Form. Es erfolgt nun die Mischung mit 20,0 gr. konzentrierter Schwefelsäure, welche man langsam und mit Unterbrechungen zufliessen lässt, da bei der Reaktion Erwärmung eintritt, die 50^0 nicht übersteigen darf. Das Reaktionsgemisch wird dunkelviolettrot, und es erfolgt alsbald die Lösung der umherschwimmenden Flocken von Dimethoxytolan, welche man am besten durch Erwärmung und Erhaltung der Temperatur bei $40-50^0$ beschleunigt. Nach vier bis sechs Stunden ist sie in der Regel erfolgt, und wird dann sogleich das Gemisch in Eiswasser gegossen, aus dem sich das Disoxyanisoin als voluminöse, bräunliche Masse ausscheidet. Man sammelt dieselbe auf geräumigem Filter, lässt die saure Flüssigkeit abtropfen, wäscht bis zur Entfernung der sauren Reaktion und presst das Wasser ab. Den resultierenden Körper löst man, ohne ihn ganz zu trocknen, in heissem Alkohol auf, giesst die Lösung warm von dem sich ausscheidenden braunen Harze ab und lässt auskrystallisieren. Das reine Produkt erhält man dann durch öfteres Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol. Die Ausbeute wurde nach dieser Methode auf 67% der theoretischen erhöht. Die Reaktion drückt sich durch die Formel aus:

$$\begin{array}{l} C.C_6H_4OCH_3 \\ \| \\ C.C_6H_4OCH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OCH_3 \\ | \\ CO.C_6H_4OCH_3 \end{array}$$

Analysen:

I. 0,1100 Substanz ergaben 0,0625 Wasser und 0,3021 Kohlensäure.

II. 0,1410 Substanz ergaben 0,0822 Wasser und 0,3870 Kohlensäure.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}O_3$:	I.	II.
75,00% Kohlenstoff	74,90% —	74,89% —
6,26% Wasserstoff	6,27% —	6,45% —

Das Desoxyanisoin bildet schwach gelblich erscheinende, glänzende Blättchen, welche ziemlich leicht löslich in allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln sind, weniger in Petroläther. Schmelzpunkt 108°—109°.

Es ist dieser Körper identisch mit dem von Rossel[1]) durch Kochen von Hydroanisoin mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Desoxyanisoin. Die Differenz der Schmelzpunkte, welche nach Rossel bei 95° liegt, darf nicht verwundern, da Rossel schreibt, „je nach der Anwendung der Bestimmungsmethoden fällt der Schmelzpunkt verschieden aus.“

Die Identität erweist sich unzweifelhaft durch das weiter unten behandelte Anisilmonoxim.

[1]) Annalen 151, S. 40, 42.

Derivate des Desoxyanisoins.

Desoxyanisoinoxim.

Um das Desoxyanisoin als Keton zu charakterisieren, stellte ich das Oxim dar.

Ein erster Versuch, dasselbe durch Einwirkung von gleichem Moleküle salzsaurem Hydroxylamin, das mit einem halben Moleküle Soda gesättigt war, zu erhalten, verlief resultatlos. Die Reaktion erfolgte erst bei Anwendung eines grösseren Überschusses von Hydroxylamin, und zwar wurde in folgender Weise verfahren:

Zu einer Lösung von 1,5 gr. Hydroxylaminchlorhydrat in 100,0 gr. Alkohol, die ich im Wasserbade am Rückflusskühler hatte erfolgen lassen, setzte ich 1,0 gr. Desoxyanisoin und nach dessen Lösung 0,85 gr. Kalihydrat, seinerseits in etwas Alkohol gelöst, hinzu. Das Chlornatrium fiel unter Wärmeentwicklung aus, und die Mischung wurde vier Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdunsten des Alkohols versetzte ich den Rückstand mit Wasser, aus dem sich das Oxim als braunes Öl ausschied. Dasselbe wurde mit Äther unter Ansäuern der Mischung ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, filtriert, verdunstet und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die Zusammensetzung des Desoxyanisoinoxims lässt sich ausdrücken durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OCH_3 \\ | \\ C : NOH.C_6H_4OCH_3 \end{array}$$

Stickstoffbestimmung:

0,1912 Substanz ergaben 8,90 ccm Stickstoff bei 755 mm Druck und 20°.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_3N$:	Gefunden:
5,16% Stickstoff	5,30% —

Das Desoxyanisoinoxim krystallisiert in farblosen oder schwach gelblichen, kräftig ausgebildeten Prismen mit dem Schmelzpunkte 125°. Es löst sich ziemlich leicht in Äther, Methylalkohol, Alkohol, Chloroform und Eisessig, weniger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Petroläther. Die Ausbeute betrug 58%.

Anisilmonoxim.

Dasselbe wurde schon von Stierlin[1]) durch Behandlung von Anisol mit einem Moleküle Hydroxylamin erhalten.

Mir gelang seine Darstellung aus Desoxyanisoin durch Überführung der CH_2- in die .C : NOH-Gruppe nach der Claisen'schen Methode, und zwar lieferte dieses Verfahren ein mit dem Stierlin's identisches Produkt. Da quantitative Mengen von Amylnitrit in der Kälte kein Resultat ergaben, so wandte ich dasselbe in geringem Überschusse an und trieb es vor der weiteren Verarbeitung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf über.

Zur Gewinnung dieses Körpers wurde 1,0 gr. Desoxybenzoin fein zerrieben und im Reagenzglase mit 2,4 gr. Natriumalkoholat — Lösung 1 : 20 — geschüt-

[1]) B. B. XXII, 379.

telt. Andererseits verdünnte ich 1,0 gr. Amylnitrit seiner kräftigen Reaktionsfähigkeit wegen mit 1,4 gr. Alkohol und setzte diese Lösung nach und nach unter Schütteln und Kühlung mit Wasser von etwa 4° der obigen Mischung zu. Die Reaktion äusserte sich in dem Rotbraun- und Gelatinöswerden des Gemisches, welches einen Tag lang unter öfterem Umschütteln stehen blieb, worauf das Produkt in Wasser gegossen wurde. Die fast klare Lösung behandelte ich zur Entfernung des überschüssigen Amylnitrites mit Wasserdampf, schüttelte einmal mit Äther aus und wiederholte das Ausschütteln nach dem Ansäuern mehrmals. Das Filtrat der über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung wurde verdunstet und der bräunliche Rückstand zur Erhaltung farbloser Krystalle mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Formel:

$$\begin{matrix} C:NOH.C_6H_4OCH_3 \\ | \\ CO.C_6H_4OCH_3 \end{matrix}$$

Stickstoffbestimmung:

0,2063 Substanz ergaben 9,5 ccm Stickstoff bei 761 mm Druck und 21°.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N$:	Gefunden:
4,91% Stickstoff	5,25% —

Das Anisilmonoxim bildet farblose, feine, sich wollig zusammenlagernde Nadeln. Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Methylalkohol, fast nicht in Petroläther. Die Ausbeute betrug 38%. Schmelzpunkt 133°.

Sekundärer Dianisyläthylalkohol.

Das von Schwanert und Limpricht[1]) angewendete Verfahren, durch Reduktion vom Desoxybenzoin zum Toluylenhydrate zu gelangen, wobei die : CO- in die : CHOH-Gruppe übergeführt wurde, ergab bei der Behandlung des Desoxyanisoins ein gleiches Resultat ohne die Bildung von Pinakon. Versucht wurde nur die Reduktion mit Natriumamalgam und, da dieselbe gute Resultate ergab, von der mit Zinkfeile und Salzsäure abgesehen.

Die Darstellung dieses Alkohols verlief nach folgender Vorschrift: 1,0 gr. Desoxyanisoin löste ich in 5,0 gr. Alkohol und setzte dazu während des Verlaufes von 24 Stunden, in denen die Reduktion durch Erhitzen am Rückflusskühler erfolgte, von Zeit zu Zeit 4%iges Natriumamalgam in der Weise, dass die Entwickelung des Wasserstoffs nicht unterbrochen wurde. Die Lösung wurde dann heiss von dem Quecksilber und unverändertem Natriumamalgam abgegossen, das gebildete Natriumalkoholat durch Mischen mit einer hinreichenden Menge Wasser zersetzt, und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. In der zurückgebliebenen Lösung hatten sich Krusten des Reaktionsproduktes ausgeschieden, welche mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Filtrierpapier aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Produkt, welches den sekundären Dianisyläthylalkohol darstellte, war ein einheitlich bei 170° schmelzendes und ergab durch Abspaltung eines Moleküles

[1]) Annal. 155, 62.

Wasser das unten näher beschriebene Dimethoxystilben

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OCH_3 \\ | \\ CHOH.C_6H_4OCH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH.C_6H_4OCH_3 \\ \| \\ CH.C_6H_4OCH_3 \end{array} + H_2O.$$

Analyse:

0,1872 Substanz ergaben 0,1213 Wasser und 0,5106 Kohlensäure.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_3$:	Gefunden:
6,98% Wasserstoff	7,21% —
74,42% Kohlenstoff	74,36% —

Der sekundäre Dianisyläthylalkohol bildet feine, weisse, leicht in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform lösliche Nadeln. Die Ausbeute betrug 60—70%.

Dimethoxystilben.

Über Dimethoxystilben ist neuerdings von Karl Kopp[1]) berichtet worden, der es aus polymerem Thioanisaldehyd durch Abspaltung von Schwefel bei 160° bis 170° erhielt. Dasselbe Produkt ergab der sekundäre Dianisyläthylalkohol durch Abspaltung von einem Molekül Wasser, und zwar erfolgte dieselbe mit Leichtigkeit bei Anwendung verschiedener Reagentien. Bei den ersten Versuchen erhielt ich es durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu dem in Eisessig gelösten Alkohol, jedoch verunreinigt mit zähen, unkrystallisierbaren Substanzen, die seine Reindarstellung erschwerten.

[1]) B. B. XXV, 603.

Viel glatter verlief die Reaktion bei dem Gebrauche von reiner, mit Eisessig verdünnter Salzsäure, durch welche der Körper in kurzer Zeit fast rein gefällt wurde.

Über das Nähere bei der Darstellung sei hier angegeben, dass 1,0 gr. des sekundären Dianisyläthylalkohols in 15,0 gr. Eisessig warm gelöst nach dem Erkalten mit 15,0 gr. reiner, rauchender Salzsäure gemischt einen voluminösen, pulverigen, weissen Niederschlag ergab, welcher gesammelt, gewaschen und getrocknet einen schon dem richtigen nahen Schmelzpunkt zeigte. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Benzol wurde der Körper absolut rein erhalten.

Analyse:

0,1683 Substanz ergaben 0,1027 Wasser
und 0,4924 Kohlensäure.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$:	Gefunden:
80,00% Kohlenstoff	79,80% —
6,67% Wasserstoff	6,78% —

Es zeigte sich dieses Dimethoxystilben identisch mit dem von Karl Kopp. Der von ihm angegebene Schmelzpunkt von 211° wurde hier bei 212° gefunden. Die weissen, glänzenden Blättchen werden ziemlich leicht von Schwefelkohlenstoff gelöst, von Chloroform und Benzol in grösserer Menge nur in der Siedetemperatur. Von allen andern Lösungsmitteln werden sie fast nicht aufgenommen und aus ihrer Benzollösung durch Zusatz von Äther blättrig gefällt.

Ausbeute nahezu 70%.

Dimethoxystilbendibromid.

Zur Lösung des Dimethoxystilbens musste hier Schwefelkohlenstoff angewendet werden, und zwar auf 1,0 gr. Substanz 100,0 gr. Der Zusatz des Broms erfolgte tropfenweise so lange, bis die Mischung keine Erwärmung mehr zeigte und braunrot geworden war. Nach dem freiwilligen Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs wurde der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, und so der Körper in feinen, weissen Nädelchen rein erhalten.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel

$$\begin{array}{l} CH\,Br.C_6H_4OCH_3 \\ | \\ CH\,Br.C_6H_4OCH_3 \end{array}$$

Analysen:

I. 0,1254 Substanz ergaben 0,1182 Bromsilber.
II. 0,1067 Substanz ergaben 0,0996 Bromsilber.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}O_2Br_2$:	I.	II.
40% Brom	40,11% —	39,74% —

Das Dimethoxystilbendibromid bildet feine, weisse, bei 145° schmelzende Nadeln. Sie sind ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Alkohol, wenig in allen andern gebräuchlicheren Lösungsmitteln.

Ausbeute kaum 40%.

Desaurin des Desoxyanisoins.

Die Veröffentlichungen von V. Meyer über die Desaurine, zu denen er gelangte, indem er die beiden

Wasserstoffatome der : CH_2-Gruppe des Desoxybenzoins und seiner Substitutionsprodukte durch die Gruppe : CS ersetzte, legten es nahe, auch das Desoxyanisoin und Desoxyphenetoin auf ihre Reaktionsfähigkeit gegen Schwefelkohlenstoff zu prüfen.

Die ersten Mitteilungen über diese interessanten Farbstoffe erfolgte durch V. Meyer und Begreen[1]) im Jahre 1888, und zwar wurde die Umsetzung der : CH_2-Gruppe in : C : CS durch Einwirkung von Thiophosgen auf Desoxybenzoin veranlasst.

Eine Verbesserung erfuhr diese Methode, welche hinsichtlich der Ausbeute nicht befriedigende Resultate ergab, durch V. Meyer und H. Wege[2]) in dem Sinne, dass statt des Thiophosgens Schwefelkohlenstoff mit Kalihydrat angewendet wurde, wodurch man die Ausbeute bis auf 45 % an reinem Produkt erhöhte.

Die Reaktion erfolgte nach folgender Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix} + CS_2 + 2\,KOH = 2\,H_2O + K_2S + \begin{matrix} C_6H_5.C : CS \\ C_6H_5.CO \end{matrix},$$

wobei zu bemerken ist, dass das Molekül des Desaurins nach der von W. Wachter[3]) ausgesprochenen Vermutung wahrscheinlich durch Verdoppelung der Formel ausgedrückt werden muss.

Bezüglich der Darstellung diente mir das von

---

[1]) B. B. XXI, 353.
[2]) B. B. XXIV, 3535.
[3]) B. B. XXV, 1727.

V. Meyer und H. Wege[1]) veröffentlichte Verfahren als Muster unter Berücksichtigung der Angabe von W. Wachter[2]), welcher zur Reindarstellung der Desaurine Digestion mit alkoholischem Äther empfiehlt.

Das Resultat war ein den Angaben V. Meyers entsprechendes. Ich erhielt in beiden Reihen etwa 40% der theoretischen Ausbeute an Farbstoffen, welche trocken gelb gefärbt, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst bei auffallendem Lichte tiefblau, bei durchscheinendem rot erscheinen. Eine Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser verursacht ihre Ausscheidung als gelben Niederschlag.

Über die Darstellung sei hier Folgendes mitgeteilt: 2,0 gr. Kalihydrat werden in einer erwärmten Reibschale möglichst fein zerrieben und in einem geräumigen Kolben mit 2,5 gr. Desoxyanisoin und 50,0 gr. Schwefelkohlenstoff 2½ Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Es bildet sich am Grunde der Flüssigkeit eine tief rotbraune Masse, die nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser aus dem Kolben herausgespült, auf ein Filter gebracht und so lange mit Wasser gewaschen wird, bis die abtropfende Flüssigkeit geruchlos ist und alkalische Reaktion nicht mehr zeigt. Der auf dem Filter zurückgebliebene Farbstoff wird weiter mit Alkohol, später mit Äther gewaschen und, sobald der letztere beim Abtropfen nur noch schwach gelb oder farblos erscheint, mit alkoholischem Äther

[1]) B. B. XXIV, 3535.
[2]) B. B. XXV, 1727.

digeriert, schliesslich aus Chloroform umkrystallisiert und so rein erhalten.

Schwefelbestimmung:

0,3278 Substanz ergaben 0,2709 Baryumsulfat.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{17}H_{14}O_3S$:	
10,74% Schwefel	11,35% —

Die Zusammensetzung dieses Körpers ohne Berücksichtigung des Moleküls entspricht der Formel

$$C : CS.C_6H_4OCH_3$$
$$|$$
$$CO.C_6H_4OCH_3.$$

Er bildet goldgelbe Nadeln, welche sich durch geringe Löslichkeit auszeichnen. Ihre Krystallisation kann nur aus Chloroform oder Xylol erfolgen, denen man zur Erhaltung schönerer Krystalle einige Tropfen Alkohol zusetzt.

Der Schmelzpunkt muss seiner Höhe wegen in Paraffin bestimmt werden. Er liegt bei dem Desaurin des Desoxyanisoins bei 230°.

II. Reihe.

Die nun folgende II. Reihe der von mir dargestellten Körper ist im wesentlichen eine Parallele der I. Reihe mit dem Unterschiede, dass hier statt der Anisolreste die Phenetolreste eingetreten sind. Es können daher bei ihrer Besprechung in den meisten Fällen die Darstellungsweisen übergangen werden, weil sich hier die bei den entsprechenden Körpern der I. Reihe angewendeten Methoden im ganzen wiederholen.

Wo Veränderungen stattgefunden haben, werden sie entsprechende Berücksichtigung finden.

Diphenetyldichloräthan.

Das Diphenetyldichloräthan wurde durch Kondensation des Dichloracetals mit Phenetol in derselben Weise erhalten wie das Dianisyldichloräthan, jedoch wandte man der geringen Krystallisationsfähigkeit des Produktes wegen Phenetol noch in kleinerem Überschusse an als oben das Anisol.

Die Kondensation geschah aus 90,0 gr. Dichloracetal und 125,0 gr. Phenetol, welche in 100,0 gr. Eisessig gelöst waren, mit 225,0 gr. konzentrierter Schwefelsäure.

Das violettblau gefärbte Produkt erstarrte schwierig und blieb selbst in Kältemischung ölig. Es wurde daher im Scheidetrichter von dem unten stehenden Schwefelsäuregemische getrennt, in eine Porzellanschale gegossen und in dieser durch Reiben schnell seine Krystallisation veranlasst.

Durch Waschen mit 50%igem Alkohol erhielt man in gleicher Weise wie oben eine schneeweisse, lockere Masse, welche aus heissem Alkohol umkrystallisiert den Körper in erwünschter Form und mit einer Ausbeute von 70—80% ergab.

Die Reaktion verläuft im Sinne der Formel

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CH \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{array} + 2\,C_6H_5OC_2H_5 = \begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CH \begin{cases} C_6H_4OC_2H_5 \\ C_6H_4OC_2H_5 \end{cases} \end{array} + 2\,C_2H_6O.$$

Chlorbestimmungen:

I. 0,1347 Substanz ergaben 0,1135 Chlorsilber.

II. 0,2241 Substanz ergaben 0,1879 Chlorsilber.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{16}H_{20}O_2Cl_2$:	I.	II.
20,94% Chlor	20,86% —	20,75% —

Der Körper bildet flache, sich zu rundlichen Aggregaten zusammenlagernde Nadeln. Er löst sich sehr leicht in Äther, weniger in Methylalkohol, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Schmelzpunkt 72°.

Diphenetylmonochloräthylen.

Bei der Gewinnung des Diphenetylmonochloräthylens wurden dieselben Mengenverhältnisse inne gehalten wie bei der des entsprechenden Äthylenderivates der I. Reihe. Nach dem Waschen durch abwechselndes Übergiessen mit siedendem destillierten Wasser und Erstarrenlassen wurde es aus heissem Alkohol umkrystallisiert, in dem es beim Erkalten zu weissen körnigen Massen erstarrte. Charakteristischer krystallisiert es aus Eisessig in glänzenden, weissen Schüppchen.

Die Zusammensetzung des Diphenetylmonochloräthylens entspricht der Formel

$$\begin{array}{l} CH\,Cl \\ \| \\ C \end{array} \begin{array}{l} / C_6H_4OC_2H_5 \\ \backslash C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Chlorbestimmung:

0,0757 Substanz ergaben 0,0369 Chlorsilber.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{18}H_{19}O_2Cl$:	
11,73% Chlor	12,02% —

Der Schmelzpunkt der Schüppchen, welche sich durch leichte Löslichkeit in allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln auszeichnen, liegt bei 67°. Die Ausbeute betrug 59% der theoretischen.

Diaethoxytolan.

Die Behandlung des Monochloräthylenproduktes hatte hier denselben Erfolg, wie bei dem Dimethoxytolan angegeben wurde, ohne dass Ätherbildung nachweisbar gewesen wäre. Die Reaktion verlief mit Anwendung derselben Mengeverhältnisse und Bedingungen wie oben.

Das Diaethoxytolan zeichnet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildete schon innerhalb der Bomben nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches kräftige Nadeln. Nach seiner weiteren Behandlung wurde der Körper durch Umkrystallisieren aus Eisessig in bis 5 cm. langen stark lichtbrechenden Nadeln erhalten. Die Ausbeute betrug 37% der theoretischen.

Das Diaethoxytolan wird ausgedrückt durch die Formel

$$\begin{array}{l} C - C_6H_4OC_2H_5 \\ \| \\ C - C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Analysen:

I. 0,1065 Substanz ergaben 0,0665 Wasser und 0,3091 Kohlensäure.

II. 0,3425 Substanz ergaben 0,2066 Wasser und 1,0170 Kohlensäure.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2$:	Gefunden: I.	II.
6,77% Wasserstoff	6,95% —	6,69% —
81,20% Kohlenstoff	79,16% —	80,98% —

Der Körper löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Äther, Methylalkohol, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Petroläther. Schmelzpunkt 162°.

Additionsprodukte des Diaethoxytolans.

Diaethoxytolantetrachlorid.

Zur Anwendung gelangten 0,5 gr. Diaethoxytolan, welche in der unter dem Dimethoxytolantetrachlorid beschriebenen Weise mit Chlor behandelt etwa 0,3 gr. des Tetrachlorides ergaben.

Die Formel desselben lautet

$$\begin{array}{l} CCl_2.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CCl_2.C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Chlorbestimmung:

0,1868 Substanz ergaben 0,2638 Chlorsilber.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2Cl_4$:	Gefunden:
34,80% Chlor	34,95% —

Der Körper bildet quadratoktaedrische, bei 172° schmelzende Krystalle, welche sich ziemlich leicht in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, wenig in

Äther, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Petroläther lösen. Von siedendem Eisessig werden sie in grösserer Menge aufgenommen.

Diaethoxytolandibromid.

Das Diaethoxytolandibromid bildet aus siedendem Eisessig umkrystallisiert flache, glänzende Nadeln.

Formel:

$$\begin{array}{l} CBr.C_6H_4OC_2H_5 \\ \| \\ CBr.C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Brombestimmung:

0,1132 Substanz ergaben 0,1004 Bromsilber.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{18}H_{18}O_2Br_2$	
37,56% Brom	37,72% —

Die Löslichkeit dieses Körpers beschränkt sich auf Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Eisessig nur in der Siedehitze.

Von allen anderen Lösungsmitteln werden nennenswerte Mengen nicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°.

Desoxyphenetoin.

Das Desoxyphenetoin wurde durch Wasseraddition an das p-Diaethoxytolan erhalten unter Beibehaltung der beim Desoxyanisoin angegebenen Vorschrift. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CO.C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Es setzte sich auch hier in der alkoholischen Lösung

des Reaktionsproduktes, welche zum Zwecke des Umkrystallisierens hergestellt war, eine braune Harzmasse ab, von der dieselbe vor dem Erkalten abgegossen wurde. Der Körper schied sich als bräunlich gefärbte Krusten aus und wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Alkohol als weisse, glänzende Lamellen rein erhalten.

Analyse:

0,1864 Substanz ergaben 0,1161 Wasser und 0,5185 Kohlensäure.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3$:	Gefunden:
76,06% Kohlenstoff	75,86% —
7,04% Wasserstoff	6,92% —

Das Desoxyphenetoin ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, weniger in Methylalkohol, Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, fast nicht in Petroläther. Sein Schmelzpunkt wurde bei 102° liegend gefunden.

Derivate des Desoxyphenetoins.

Der ketonartige Charakter des Desoxyphenetoins wurde in gleicher Weise wie der des Desoxyanisoins durch die Darstellung seines Oxims, ferner des Phenylhydrazons festgestellt; schliesslich erhielt ich auch die Isonitrosoverbindung, das Phenetilmonoxim. Die Gewinnung der ersten und letzten Verbindung erfolgt in gleicher Weise wie bei den entsprechenden Derivaten

des Desoxyanisoins, während über die Darstellung des Hydrazones Näheres mitgeteilt werden wird.

Desoxyphenetoinoxim.

Ein Teil des Reaktionsproduktes krystallisierte aus verdünntem Alkohol sogleich mit dem Schmelzpunkt 119°, während der eines andern Teiles erst nach vielfachem Umkrystallisieren aus Benzol auf 119° erhöht wurde. Die Ausbeute betrug 30—35%.

Die Zusammensetzung des Desoxyphenetoinoxims ist auszudrücken durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ C:NOH.C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Stickstoffbestimmungen:

I. 0,0929 Substanz ergaben 4,1 ccm. feuchten Stickstoff bei 760 mm. Druck und 26°.

II. 0,2070 Substanz ergaben 8,64 ccm. feuchten Stickstoff bei 757 mm. Druck und 20°.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{18}H_{21}O_3N$:	I.	II.
4,68% Stickstoff	4,89% —	4,76% —

Der Körper bildet feine, weisse, in Äther, Benzol, Methylalkohol, Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht lösliche Nadeln.

Desoxyphenetoinphenylhydrazon.

Die in verschiedener Weise angestellten Versuche, dasselbe durch Behandeln des in Eisessig gelösten Desoxyphenetoins mit Phenylhydrazin zu erhalten, blieben resultatlos. Es glückte schliesslich die Reaktion unter

Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf das Desoxyphenetoin in alkoholischer Lösung in folgender Weise:

1,0 gr. Phenylhydrazinchlorhydrat wird mit 1,5 gr. essigsaurem Natron in 8,0 gr. Wasser gelöst und mit soviel Alkohol versetzt, dass beim Zusatz einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 1,0 gr. Desoxyphenetoin keine Fällung desselben veranlasst werden kann. Die Mischung erhitzt man 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, destilliert den Alkohol ab, bringt das in dem wässerigen Rückstande ungelöste Reaktionsprodukt in Kältemischung zum Erstarren, wäscht mit kaltem destillierten Wasser, trocknet zwischen Filtrierpapier und krystallisiert aus Alkohol mit Zusatz von etwas Ligroïn in Eismischung mehrmals um. Das Hydrazon scheidet sich als dünne, glänzende in feine Spitzen auslaufende, gelbliche Blättchen aus. Die Ausbeute betrug etwa 30%.

Der Körper hat die Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ C:N.NH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Stickstoffbestimmung:

0,2713 Substanz ergaben 18,6 ccm. feuchten Stickstoff bei 766 mm. Druck und 23°.

Berechnet für $C_{24}H_{26}O_2N_2$:	Gefunden:
7,49% Stickstoff	7,79% —

Das Desoxyphenetoinphenylhydrazon wird von den meisten gebräuchlicheren Lösungsmitteln leicht aufgenommen, wenig von Petroläther.

Es schmilzt bei 126°.

Phenetilmonoxim.

Die Claisen'sche Methode wurde hier für die Darstellung mit gleich günstigem Resultate angewendet wie bei dem Anisilmonoxim. Ich erhielt von 1,0 gr. Desoxyphenetoin etwa 0,3 gr. des Phenetilmonoxims, das durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde.

Die Formel für diese Verbindung lautet:

$$\begin{array}{l} C : NOH.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CO.C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Stickstoffbestimmung:

0,2113 Substanz ergaben 8,58 ccm. feuchten Stickstoff bei 758 mm. Druck und 20°.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{18}H_{19}O_4N$	
4,47% Stickstoff	4,63% —

Das Phenetilmonoxim bildet sehr kleine Nadeln, die nach der Krystallisation aus alkoholischer Lösung auf einem Filter gesammelt, einen weissen, glänzenden Überzug bilden. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Methylalkohol, Alkohol, Eisessig und Petroläther.

Schmelzpunkt 136°.

Sekundärer Diphenetyläthylalkohol.

Das durch Reduktion des Desoxyphenetoins mit Natriumamalgam erhaltene Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert, und der sekundäre Diphenetyläthylalkohol als feine, weisse Nadeln gewonnen. Seine Zusammensetzung lässt sich ausdrücken durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CHOH.C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Die Ausbeute betrug 78% der theoretischen.

Analyse:

0,1998 Substanz ergaben 0,1356 Wasser und 0,5514 Kohlensäure.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_3$:	Gefunden:
75,52% Kohlenstoff	75,28% —
7,69% Wasserstoff	7,56% —

Der Körper schmilzt bei 147° und löst sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform, weniger in Alkohol und Eisessig.

Diaethoxystilben.

Der sekundäre Diphenetyläthylalkohol gab durch Wasserabspaltung das p-Diaethoxystilben.

$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CHOH.C_6H_4OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH.C_6H_4OC_2H_5 \\ CH.C_6H_4OC_2H_5 \end{array} + H_2O$$

Dasselbe schied sich aus dem Eisessig bei Behandlung mit starker Chlorwasserstoffsäure als pulveriger Niederschlag aus und musste nach dem Sammeln, Waschen und Trocknen aus Benzol umkrystallisiert

werden. Die Ausbeute an reinem Produkte näherte sich 60% der theoretischen.

Analyse:

0,1217 Substanz ergaben 0,0834 Wasser
und 0,3591 Kohlensäure.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2$:	Gefunden:
80,60% Kohlenstoff	80,45% —
7,46% Wasserstoff	7,64% —

Das Diaethoxystilben bildet feine Nadeln, welche unter dem Mikroskope betrachtet, durch regelmässige An- und Übereinanderlagerung vielfach kräftige Bündel bilden. Es ist ebenso schwer löslich wie das Dimethoxystilben und wird in merklichen Mengen nur von heissem Benzol und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 207°.

Diaethoxystilbendibromid.

Die Addition von Brom zum Diaethoxystilben findet in Schwefelkohlenstoff in derselben Weise statt wie unter dem p-Dimethoxystilbendibromide angegeben. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper

$$\begin{array}{l} CHBr.C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CHBr.C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

kleine, weisse, bei 192° schmelzende Nadeln. Die Ausbeute betrug etwa 30% der theoretischen.

Brombestimmung:

0,1596 Substanz ergaben 0,1408 Bromsilber.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2Br_2$:	Gefunden:
37,38% Brom	37,53% —

Desaurin des Desoxyphenetoins.

Über das Desaurin des Desoxyphenetoins

$$C : CS.C_6H_4OC_2H_5$$
$$|$$
$$CO.C_6H_4OC_2H_5$$

ist nur dasselbe zu sagen, wie über das des Desoxyanisoins. Die Körper gleichen fast in jeder Beziehung einander. Von Wert war ihre Darstellung gelegentlich dieser Arbeit nur für die Bestätigung der beiden Desoxyverbindungen, welche auf diesem Wege in leichter Weise gelang.

Schwefelbestimmung:

0,3158 Substanz ergaben 0,2204 Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3S$:	Gefunden:
9,81% Schwefel	9,63% —

Der Körper bildet nach seiner Digestion mit alkoholischem Äther aus Chloroform unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol krystallisiert feine, goldgelbe bei 254° schmelzende Nadeln, welche in konzentrierter Schwefelsäure gelöst dieselben Farbenerscheinungen zeigen, wie die anderen bis jetzt bekannten Desaurine. Sie werden in bemerkenswerten Quantitäten nur von Chloroform und Xylol aufgenommen.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. P. Fritsch ausgeführt.

Dem Dirigenten des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, sowie Herrn Dr. Fritsch sei für das Interesse, welches sie meinen Arbeiten entgegenzubringen die Güte hatten, an dieser Stelle mein aufrichtiger Dank ausgesprochen.

H. G. Wiechell.